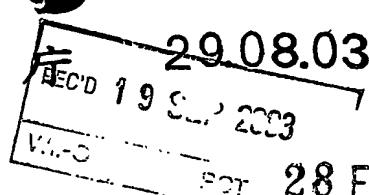


10/525971
PC1/JP03/11122

日本特許
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 8月30日

出願番号
Application Number:

特願2002-255663

[ST.10/C]:

[JP2002-255663]

出願人
Applicant(s):

三菱重工業株式会社
三菱化学株式会社

BEST AVAILABLE COPY

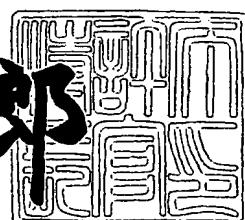
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3050067

【書類名】 特許願
【整理番号】 200103938
【提出日】 平成14年 8月30日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B01D 53/22
【発明者】
【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内
【氏名】 清木 義夫
【発明者】
【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内
【氏名】 小林 一登
【発明者】
【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内
【氏名】 竹内 善幸
【発明者】
【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内
【氏名】 大空 弘幸
【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三菱重工業株式会社内
【氏名】 秋元 廉一
【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三菱重工業株式会社内
【氏名】 松本 典孝

【特許出願人】

【識別番号】 000006208

【氏名又は名称】 三菱重工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100100077

【弁理士】

【氏名又は名称】 大場 充

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 085823

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0207499

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 混合物の分離装置、分離方法及び芳香族カルボン酸の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第一成分と第二成分とを含む混合物が内部に供給される塔状容器と、

前記塔状容器内の前記混合物を加熱する熱源と、

前記塔状容器頂部から排出された塔頂蒸気を選択的に透過し、前記第一成分を主成分とする透過蒸気と前記第二成分を主成分とする非透過蒸気とに分離する分離膜を具備した分離器と、

前記塔頂蒸気の一部を冷却すると共に、冷却により得られた液体を前記塔状容器上部へと還流させる還流器と、

を備えたことを特徴とする混合物の分離装置。

【請求項2】 前記還流器が、凝縮器と、前記凝縮器で液化された液体を加圧して前記塔状容器上部に送り込むポンプと、

を具備させたことを特徴とする請求項1に記載の混合物の分離装置。

【請求項3】 前記塔状容器が、内部に棚段又は充填物を有する蒸留塔からなることを特徴とする請求項1又は2に記載の混合物の分離装置。

【請求項4】 前記塔状容器底部には、前記第一成分及び前記第二成分のうち沸点の高い成分を主成分とする滞留液体が排出される排出部を具備させたことを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の混合物の分離装置。

【請求項5】 第一成分と第二成分とを含む液体混合物が上部側から内部に供給される塔状容器と、

前記塔状容器内の前記液体混合物を加熱する熱源と、

前記塔状容器頂部から排出された塔頂蒸気を選択的に透過し、前記第一成分を主成分とする第一透過蒸気と前記第二成分を主成分とする第一非透過蒸気とに分離する第一分離膜を具備した第一分離器と、

前記第一透過蒸気を選択的に透過し、前記第一成分を主成分とし当該第一透過蒸気より第一成分濃度の高い第二透過蒸気と、前記第二成分を主成分とする第二

非透過蒸気とに分離する第二分離膜を具備した第二分離器と、
を備えたことを特徴とする混合物の分離装置。

【請求項6】 第一成分と第二成分とを含む液体混合物が上部側から内部に
供給される塔状容器と、

前記塔状容器内の前記液体混合物を加熱する熱源と、

前記塔状容器頂部から排出された塔頂蒸気を選択的に透過し、前記第一成分を
主成分とする第一透過蒸気と前記第二成分を主成分とする第一非透過蒸気とに分
離する第一分離膜を具備した第一分離器と、

前記第一非透過蒸気を選択的に透過し、前記第一成分を主成分とする第二透過
蒸気と、前記第二成分を主成分とし当該第一非透過蒸気より第二成分濃度の高い
第二非透過濃縮蒸気とに分離する第二分離膜と、

を備えたことを特徴とする混合物の分離装置。

【請求項7】 塔状容器内部に第一成分と第二成分とを含む混合物を供給し

供給された前記混合物を加熱し、

加熱により前記塔状容器頂部から排出された塔頂蒸気を、前記第一成分を主成
分とする第一蒸気と前記第二成分を主成分とする第二蒸気とに分離する一方、当
該塔頂蒸気の一部を前記塔状容器内に還流することを特徴とする混合物の分離方
法。

【請求項8】 塔状容器内部に第一成分と第二成分とを含む混合物を供給し

供給された前記混合物を加熱し、

加熱により前記塔状容器頂部から排出された塔頂蒸気を、分離膜で前記第一成
分を主成分とする透過蒸気と前記第二成分を主成分とする非透過蒸気とに分離す
ると共に、当該塔頂蒸気の一部を前記塔状容器内に還流することを特徴とする混
合物の分離方法。

【請求項9】 請求項8に記載の混合物の分離方法であって、塔状容器が、
内部に棚段又は充填物を有する蒸留塔からなり、前記蒸留塔の後流に蒸留塔塔頂
蒸気を導入し、分離膜により前記混合物を分離する膜分離装置を、直列に2基以

上備えることを特徴とする混合物の分離方法。

【請求項10】 請求項9に記載の混合物の分離方法であって、直列に備えられた前記膜分離装置のうち、前流に位置する装置には透過速度の大きい分離膜を使用し、後流に位置する装置には分離性能の高い分離膜を使用した構成を特徴とする混合物の分離方法。

【請求項11】 塔状容器内部に第一成分と第二成分とを含む液体混合物を当該塔状容器の上部から供給し、

供給された前記液体混合物を加熱し、

加熱により前記塔状容器頂部から排出された塔頂蒸気を、前記第一成分を主成分とする第一蒸気と前記第二成分を主成分とする第二蒸気とに分離し、

前記第一蒸気又は前記第二蒸気を、前記第一成分を主成分とする第三蒸気と前記第二成分を主成分とする第四蒸気とに分離することを特徴とする混合物の分離方法。

【請求項12】 脂肪族カルボン酸を含む反応溶媒中、酸化触媒の存在下、アルキル芳香族化合物を酸素含有ガスで液相酸化反応を行う芳香族カルボン酸の製造方法において、

反応生成水を含有する脂肪族カルボン酸液又は蒸気を蒸留塔に供給し、前記蒸留塔で得られた塔頂蒸気の一部を凝縮して蒸留塔上部に還流するとともに、前記蒸留塔の塔底では脂肪族カルボン酸を回収し、

前記塔頂蒸気の残りを膜分離装置に導入し、水を主成分とする透過ガスと、脂肪族カルボン酸を主成分とする非透過ガスに分離し、

前記透過ガスの水及び、前記非透過ガスの脂肪族カルボン酸をそれぞれ回収することを特徴とする芳香族カルボン酸の製造方法。

【請求項13】 酢酸を含む反応溶媒中、酸化触媒の存在下、アルキル芳香族化合物を酸素含有ガスで液相酸化反応を行う芳香族カルボン酸の製造方法において、

反応生成水及び系内で副生される酢酸メチルを含有する酢酸液又は蒸気を蒸留塔に供給し、前記蒸留塔で得られた塔頂蒸気の一部を凝縮して蒸留塔上部に還流するとともに、前記蒸留塔の塔底では酢酸を回収し、

前記塔頂蒸気の残りを膜分離装置に導入し、水を主成分とする透過ガスと、酢酸及び酢酸メチルを主成分とする非透過ガスに分離し、

前記透過ガスの水を回収すると共に、前記非透過ガスの酢酸及び酢酸メチルを回収して当該酸化反応工程へリサイクルすることを特徴とする芳香族カルボン酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複数成分からなる混合物を各成分に分離する混合物の分離装置及び分離方法に係り、特に、蒸留技術と膜分離技術とを利用した混合物の分離装置及び分離方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、複数成分からなる混合物の分離方法として、蒸留塔を用いた蒸留法が広く利用されている。

しかしながら、蒸留法はエネルギー消費量が大きく、装置も大型になるという問題があることから、近年、蒸留塔と分離膜とを組み合わせた混合物の分離方法が提案されてきている。

例えば特開平7-227517号公報によれば、この分離方法では、蒸留塔内の水及びエタノールの混合物を加熱することにより、蒸留塔内の上下方向に水及びエタノールの濃度分布を形成させ（この場合、相対的に沸点の低いエタノールが上部側に、相対的に沸点の高い水が下部側に濃縮される）、蒸留塔頂部より発生する塔頂蒸気（エタノール濃度の高い蒸気）を分離膜に導入するようになっている。この分離膜は、水を透過しやすいが、エタノールを透過しにくいという機能を有しており、分離膜を透過しなかった非透過蒸気は、冷却され高純度のエタノールとして回収される。一方、分離膜を透過した透過蒸気については、再度蒸留塔内に戻されるようになっている。

この分離方法によれば、分離膜が分離機能の一部を担うこととなるため、その分、蒸留塔の小型化及びエネルギー消費量の低減を図ることが可能になる。

【0003】

しかしながら、この分離方法では、透過蒸気が再度蒸留塔内へと戻り循環するため、蒸留塔内を流れる蒸気量及び液量が増加し、蒸留塔が大型化する上、分離膜の必要面積が増加するという技術的課題がみられた。

また、戻された透過蒸気を再度加熱するエネルギーが必要となるため、その分、分離プロセスにおけるエネルギー消費量が増大してしまうという技術的課題もみられた。

また、特開2001-328957号公報によれば、芳香族カルボン酸の製造方法において膜分離による反応に不要な酸化生成水及びアルコールの除去方法が提案されている。この方法は蒸留と膜分離を組み合わせることにより、脱水蒸留塔の負荷を低減させて効率よく溶媒である脂肪族カルボン酸の回収することができる。本特許の膜分離工程は有機系材質の逆浸透膜の使用が前提にあるが、一般に有機酸を含む水溶液から水を選択的に分離することが出来る耐酸性の分離膜として利用される有機高分子膜は耐熱性が悪く比較的低温でしか使用できないという欠点を有する。

さらに、特開2001-328957号公報におけるアルコールとは系内で副生される酢酸メチル等の脂肪族カルボン酸エステルを加水分解により酢酸を回収する際に副生される反応不要成分であり、水とともに膜分離される。しかしながら、特開昭53-084932号公報で開示されたように酢酸メチル等の脂肪族カルボン酸エステルを酸化反応工程にリサイクルすることは脂肪族カルボン酸溶媒の損失を抑制するための有効な手段であるので、脂肪族カルボン酸エステルを加水分解してアルコールを系外排出することは酢酸消費量を悪化させる要因となる。また、本先行技術では膜の非透過成分が再度蒸留塔内へと戻り循環するため、蒸留塔塔頂部における、膜の透過成分が希釈され、結果的に蒸留塔内を流れる蒸気量及び液量が増加して蒸留塔が大型化する上、分離膜の必要面積が増加し、更に戻された非透過成分を再度加熱するエネルギーが必要となるため、エネルギー消費量が増大してしまうという技術的課題もみられた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上の技術的課題を解決するためになされたものであって、その目的は、蒸留塔等の塔状容器の小型化を図ると共に、分離プロセスにおけるエネルギー消費量を低減することのできる混合物の分離装置及び分離方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上述した特開平7-227517号公報では、透過蒸気を蒸留塔内に戻す操作を行うため装置の大型化等の課題を生じている。そこで本発明者は透過蒸気を蒸留塔内に戻さない分離手法を検討し、以下の結論を得た。

一般的に分離膜は目的とする透過成分以外の他成分も若干透過させる。例えば上記先行技術では水を透過する分離膜が若干のエタノールを併せて透過している。その結果、透過後の水には40wt%以上のエタノールが残存するため、透過後の水を蒸留塔内に戻す必要が生じている。

従って、分離膜透過後のエタノール濃度が、装置使用者の要求値以下であれば透過後の水を蒸留塔内に戻す必要が無くなり、先行技術の課題を解決可能となる。

すなわち、上記先行技術では、塔頂蒸気中のエタノール濃度が高すぎるため（あるいは水濃度が低すぎるため）、透過蒸気中に多量のエタノールが含まれてしまうということである。尚、塔頂蒸気中のエタノール濃度を低くするための一手法として、蒸留塔を高くすることが考えられるが、これでは、本発明の技術的課題を何等解決することはできない。

一方、上述した特開2001-328957号公報では、使用される分離膜の耐熱性に問題があり、分離対象の蒸留塔塔頂蒸気を予め冷却する必要が生じている。従って、比較的高温域での耐熱性を有する分離膜であれば冷却する必要がなくなり、効率のよい分離操作が可能になる。

本発明者は、以上の検討結果より、分離膜の要求特性に応じた塔頂蒸気を供給することが重要であるという知見を得、本発明を案出するに至った。

【0006】

すなわち、本発明による混合物の分離装置は、第一成分と第二成分とを含む混

合物が内部に供給される塔状容器と、塔状容器内の混合物を加熱する熱源と、塔状容器頂部から排出された塔頂蒸気を選択的に透過し、第一成分を主成分とする透過蒸気と第二成分を主成分とする非透過蒸気とに分離する分離膜を具備した分離器と、塔頂蒸気の一部を冷却すると共に、冷却により得られた液体を塔状容器上部へと還流させる還流器と、を備えたことを特徴とするものである。

本発明における混合物の分離装置では、塔頂蒸気の一部を還流器により還流させることで塔頂蒸気中の高沸点成分（第一成分、第二成分のどちらでも良い）濃度を下げられる。従って、分離膜では、高沸点成分の濃度が低くなった塔頂蒸気を分離すればよいので、分離膜透過後の高沸点成分の濃度を要求値以下に下げられる。

【0007】

ここで、塔状容器としては、内部に棚段又は充填物を有する蒸留塔等が使用可能であるが、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。

【0008】

また、本発明の混合物の分離装置では、凝縮器とポンプとにより、塔頂蒸気の一部を液体として塔状容器中に還流させる還流器を構成することができる。

【0009】

更に、本発明に係るもう一つの混合物の分離装置は、第一成分と第二成分とを含む液体混合物が上部側から内部に供給される塔状容器と、塔状容器内の液体混合物を加熱する熱源と、塔状容器頂部から排出された塔頂蒸気を選択的に透過し、第一成分を主成分とする第一透過蒸気と第二成分を主成分とする第一非透過蒸気とに分離する第一分離膜を具備した第一分離器と、第一透過蒸気から更に第一成分を選択的に透過させた、第二透過蒸気と、第二非透過蒸気とに分離する第二分離膜を具備した第二分離器と、を備えたことを特徴とするものである。

本発明の混合物の分離装置では、塔状容器の上部側から内部に液体混合物が供給されているので、還流器を介装しなくとも、塔状容器上部側における高沸点成分の濃度及び塔頂蒸気中の高沸点成分の濃度をある程度低くすることができる。そして、この塔頂蒸気を分離膜で第一透過蒸気と第一非透過蒸気とに分離した後、第一透過蒸気を更に第二分離膜で第二透過蒸気と第二非透過蒸気とに分離する

ことにより、第一分離膜を透過してしまう第二成分は、その殆どが第二分離膜で第二非透過蒸気として分離されることとなり、第二透過蒸気として第一成分濃度の高い透過濃縮蒸気を得ることができる。

【0010】

更にまた、本発明の混合物の分離装置は、第一成分と第二成分とを含む液体混合物が上部側から内部に供給される塔状容器と、塔状容器内の液体混合物を加熱する熱源と、塔状容器頂部から排出された塔頂蒸気を選択的に透過し、第一成分を主成分とする第一透過蒸気と第二成分を主成分とする第一非透過蒸気とに分離する第一分離膜を具備した第一分離器と、第一非透過蒸気から第一成分を選択的に透過させた第二透過蒸気と、第二非透過蒸気とに分離する第二分離膜と、を備えたことを特徴とするものである。

本発明の混合物の分離装置では、塔状容器の上部側から内部に液体混合物が供給されているので、塔状容器上部側における高沸点成分の濃度及び塔頂蒸気中の高沸点成分の濃度をある程度低くすることができる。そして、この塔頂蒸気を第一分離膜で第一透過蒸気と第一非透過蒸気とに分離した後、第一非透過蒸気を第二分離膜で第二透過蒸気と第二非透過蒸気とに分離することにより、第一分離膜を透過しなかった第一成分は、その殆どが第二分離膜で第二透過蒸気として分離されることとなり、第二成分濃度の高い第二非透過蒸気を得ることができる。

【0011】

本発明は、塔状容器内部に第一成分と第二成分とを含む混合物を供給し、供給された混合物を加熱し、加熱により塔状容器頂部から排出された塔頂蒸気を、第一成分を主成分とする第一蒸気と第二成分を主成分とする第二蒸気とに分離する一方、塔頂蒸気の一部を塔状容器内に還流することを特徴とする混合物の分離方法を提供する。

【0012】

また本発明は、塔状容器内部に第一成分と第二成分とを含む混合物を供給し、供給された混合物を加熱し、加熱により塔状容器頂部から排出された塔頂蒸気を、分離膜で第一成分を主成分とする透過蒸気と第二成分を主成分とする非透過蒸気とに分離すると共に、塔頂蒸気の一部を塔状容器内に還流することを特徴と

する混合物の分離方法をも提供する。

この混合物の分離方法において、塔状容器が、内部に棚段又は充填物を有する蒸留塔からなり、蒸留塔の後流に蒸留塔塔頂蒸気を導入し、分離膜により混合物を分離する膜分離装置を、直列に2基以上備える事ができる。さらに、直列に備えられた膜分離装置のうち、前流に位置する装置には透過速度の大きい分離膜を使用し、後流に位置する装置には分離性能の高い分離膜を使用することができる。

【0013】

また本発明は、塔状容器内部に第一成分と第二成分とを含む液体混合物を当該塔状容器の上部から供給し、供給された混合物を加熱し、加熱により塔状容器頂部から排出された塔頂蒸気を、第一成分を主成分とする第一蒸気と第二成分を主成分とする第二蒸気とに分離し、第一蒸気又は第二蒸気を、第一成分を主成分とする第三蒸気と第二成分を主成分とする第四蒸気とに分離することを特徴とする混合物の分離方法を提供する。

【0014】

本発明の混合物の分離方法は、芳香族カルボン酸の製造方法に適用することができる。従って本発明は、脂肪族カルボン酸を含む反応溶媒中、酸化触媒の存在下、アルキル芳香族化合物を酸素含有ガスで液相酸化反応を行う芳香族カルボン酸の製造方法において、反応生成水を含有する脂肪族カルボン酸液又は蒸気を蒸留塔に供給し、蒸留塔で得られた塔頂蒸気の一部を凝縮して蒸留塔上部に還流するとともに、蒸留塔の塔底では脂肪族カルボン酸を回収し、塔頂蒸気の残りを膜分離装置に導入し、水を主成分とする透過ガスと、脂肪族カルボン酸を主成分とする非透過ガスに分離し、透過ガスの水及び、非透過ガスの脂肪族カルボン酸をそれぞれ回収することを特徴とする芳香族カルボン酸の製造方法を提供する。

【0015】

さらに本発明は、酢酸を含む反応溶媒中、酸化触媒の存在下、アルキル芳香族化合物を酸素含有ガスで液相酸化反応を行う芳香族カルボン酸の製造方法において、反応生成水及び系内で副生される酢酸メチルを含有する酢酸液又は蒸気を蒸留塔に供給し、蒸留塔で得られた塔頂蒸気の一部を凝縮して蒸留塔上部に還流す

るとともに、蒸留塔の塔底では酢酸を回収し、塔頂蒸気の残りを膜分離装置に導入し、水を主成分とする透過ガスと、酢酸及び酢酸メチルを主成分とする非透過ガスに分離し、透過ガスの水を回収すると共に、非透過ガスの酢酸及び酢酸メチルを回収して当該酸化反応工程へリサイクルすることを特徴とする芳香族カルボン酸の製造方法を提供する。

以上、本発明の混合物の分離方法の説明において、塔頂蒸気の分離手法として、分離膜を用いた分離器の例を挙げたが、第一成分と第二成分を前述の説明と同様に分離する手法であれば、分離膜を用いた分離器に限定しない。

【0016】

【発明の実施の形態】

—実施の形態1—

図1は、本発明が適用された水及び酢酸の混合溶液を分離する分離装置の実施の形態1を示している。

該当する例としては、酢酸を含む反応溶媒中、酸化触媒の存在下、空気を用いて原料パラキシレンの液相酸化反応を行うテレフタル酸の製造方法において、酸化反応により生成する水を除去する工程がある。

本実施の形態において、蒸留塔1は、内部に多数の棚段を備えた棚段塔からなり、上部からは上部供給配管2により酢酸78wt%水溶液の液相フィードが供給され、下部からは下部供給配管3により酢酸87wt%水溶液及び若干の窒素が気相フィードとして供給されるようになっている。

【0017】

また、蒸留塔1の上側には、蒸留塔1の頂部からの塔頂蒸気が導入される塔頂蒸気導入配管4が取り付けられ、この塔頂蒸気導入配管4は、第一分岐管5と第二分岐管6とに分岐されるようになっている。本実施の形態では、第一分岐管5及び第二分岐管6への塔頂蒸気の分配比が例えば9:1に設定される。

そして、第一分岐管5の下流側には塔頂蒸気を過熱する過熱器7が取り付けられ、過熱器7の下流側には塔頂蒸気を水蒸気を主成分とする透過蒸気と酢酸蒸気を主成分とする非透過蒸気とに分離する分離膜8aを備えた分離器8が取り付けられる。

本実施の形態において、分離膜8aは、例えば特許第2808479号公報に示される無機材料製の分離膜で構成されており、水あるいは水蒸気を透過しやすく、酢酸あるいは酢酸蒸気を透過しにくい特性を有している。また、この分離膜8aの水蒸気及び酢酸分離係数 α は、例えば水蒸気濃度20から40wt%において200から500程度である。(分離係数 α は膜透過前の非透過成分モル分率をXとし、透過後の非透過成分モル分率をYとした時に、 $\alpha = \{(1-Y) / Y\} / \{(1-X) / X\}$ で表される、分離膜の分離性能指標である。)

【0018】

一方、第二分岐管6には、還流器9が取り付けられている。この還流器9は、分岐された塔頂蒸気を冷却して液化する凝縮器10と、冷却後の塔頂蒸気を気体と液体とに分離する気液分離器11と、分離された液体を還流管12を介して蒸留塔1に還流させる液相ポンプ13と、気液分離器11で分離された気体を排出する排出配管14とを備えている。

【0019】

また、分離器8には、分離膜8aを透過した透過蒸気が導入される透過蒸気導入配管15が取り付けられ、この透過蒸気導入配管15は、透過蒸気を冷却して液化する凝縮器16を介して冷却後の透過蒸気を気体と液体とに分離する気液分離器17に接続されている。この気液分離器17には、分離された気体を排出する排出配管18と、分離された液体を排出する排出配管19とが接続されており、排出配管18は真空ポンプ20を介してガス排出配管21に接続され、排出配管19は液相ポンプ22を介して水排出配管23に接続されている。

【0020】

一方、分離器8には、分離膜8aを透過しなかった非透過蒸気が導入される非透過蒸気導入配管24が取り付けられ、この非透過蒸気導入配管24は、非透過蒸気を冷却して液化する凝縮器25を介して冷却後の非透過蒸気を気体と液体とに分離する気液分離器26に接続されている。この気液分離器26には、分離された気体を排出する排出配管27と、分離された液体を排出する液相ポンプ29とが接続されており、排出配管27は圧力弁28を介して真空ポンプ20及びガス排出配管21に接続され、液相ポンプ29は第一酢酸排出配管30に接続され

ている。

【0021】

また、蒸留塔1の底部には、蒸留塔1内最下層に存在する酢酸濃度の高い液体を排出する第二酢酸排出配管31が取り付けられており、この第二酢酸排出配管31には、排出された液体の一部を再加熱するリボイラ32を介して加熱後の液体を蒸留塔1内に戻す循環配管33が取り付けられている。

【0022】

次に、本実施の形態に係る分離装置の分離プロセスについて説明する。

まず、蒸留塔1内に、上部供給配管2より液相フィードが、下部供給配管3より気相フィードが供給される。すると、液相フィードは蒸留塔1内部を下降していく一方、気相フィードは蒸留塔1内部を上昇していくこととなるため、この過程で液相フィードと気相フィードとの間で気液接触が行われる。また、蒸留塔1の下部では、第二酢酸排出配管31で排出された液体の一部がリボイラ32によって加熱、循環配管33により蒸留塔1の下部に戻される。

【0023】

これにより、蒸留塔1の上部側では水の濃度が高くなり、下部側では酢酸の濃度が高くなるという濃度分布が生じる。

そして、蒸留塔1の上部から排出される塔頂蒸気（水の濃度が高い蒸気）は、塔頂蒸気導入配管4に導入され、9:1の割合で第一分岐管5及び第二分岐管6に分配される。

【0024】

ここで、第二分岐管6に分配された塔頂蒸気は、還流器9によって蒸留塔1内に還流される。還流により塔頂付近の水の濃度は更に高くなり、塔頂蒸気中の酢酸の濃度が低くなっていく。

【0025】

一方、第一分岐管5側に分配された塔頂蒸気は、過熱器7で過熱された後、分離器8に導入される。尚、過熱器7で塔頂蒸気を過熱するのは、分離膜8a到達前に塔頂蒸気が液化するのを防止するためである。

そして、過熱された塔頂蒸気は、分離膜8aで、水を主成分とする透過蒸気と

、酢酸を主成分とする非透過蒸気とに分離される。

ここで、第一分岐管5に分配される塔頂蒸気は、上述したように還流器9の還流動作により徐々に酢酸の濃度が低下した後、略一定(62wt%程度)になっているため、分離膜8aの透過蒸気は酢酸1wt%以下となる。

【0026】

これらのうち、透過蒸気は、凝縮器16により冷却されてその殆どが液体となり、気液分離器17で混在していた窒素ガス等を取り除いた後、液相ポンプ22で送液され回収される。

一方、非透過蒸気は、凝縮器25により冷却されてその殆どが液体となり、気液分離器26で混在していた窒素ガス等を取り除いた後、液相ポンプ29で送液され回収される。

尚、気液分離器17及び気液分離器26で取り除かれた気体成分は、真空ポンプ20で吸引され大気に排出される。ここで、気液分離器26側に圧力弁28を取り付けているのは、透過蒸気よりも非透過蒸気の方が圧力が高く、気液分離器17側に逆流するおそれがあるためである。

【0027】

上述したプロセスによって、透過蒸気から酢酸1wt%以下の水が得られ、非透過蒸気から酢酸93wt%以上の液体が得られる。また、蒸留塔1の下部からは、酢酸98wt%以上の液体が得られる。ここで、透過蒸気から得られた液体は、プラント内において有効に利用できる。あるいはプラント外への排水として十分な純度を有するものである。また、非透過蒸気及び蒸留塔1の下部から得られた液体は、プロセス内で使用する溶媒として十分な純度を有するものである。さらに、この蒸留塔1から排出される塔頂蒸気には酸化反応にて副生される酢酸メチルも含有されており、上記分離器8では酢酸メチルは酢酸と共に非透過蒸気として分離される。従って、回収された酢酸メチル含有酢酸は酸化反応工程へリサイクルされることにより酢酸消費量が抑制され有利である。

【0028】

本実施の形態では、還流器9を設け、塔頂蒸気中の酢酸の濃度を低くすることにより、分離膜8aの分離性能にあわせて装置使用者の要求値を満たすよう塔頂

蒸気の分離を行っており、分離後の液体を蒸留塔1内に戻す必要がなくなる。これにより蒸留塔1の小型化及びエネルギー消費量の低減を図ることができる。

【0029】

尚、本実施の形態では、蒸留塔1に対し液相フィード及び気相フィードの両者を供給するようにしていたが、どちらか一方でも構わない。

また、本実施の形態では、蒸留塔1を用いて混合溶液を蒸留していたが、小型の分離装置とする場合には、蒸発缶等を用いても差し支えない。

更に、本実施の形態では、分離膜8aとして、水を透過しやすく、酢酸を透過しにくい性質のものを使用していたが、これに限られるものではなく、逆の性質を有するものとしてもよい。

【0030】

—実施の形態2—

図2は、本発明が適用された水及び酢酸の混合溶液を分離する分離装置の実施の形態2を示している。

該当する例としては、実施の形態1と同様に、酢酸を含む反応溶媒中、酸化触媒の存在下、空気を用いて原料パラキシレンの液相酸化反応を行うテレフタル酸製造方法において、酸化反応により生成する水を除去する工程がある。

本実施の形態において、蒸留塔41は、実施の形態1と同様に、内部に多数の棚段を備えた棚段塔からなり、上部からは上部供給配管42により酢酸78wt%の液相フィードが供給され、下部からは下部供給配管43により酢酸87wt%水溶液及び若干の窒素が気相フィードとして供給されるようになっている。

【0031】

また、蒸留塔41の上側には、蒸留塔41の頂部から自然排出された塔頂蒸気が導入される塔頂蒸気導入配管44が取り付けられている。この塔頂蒸気導入配管44の下流側には塔頂蒸気を過熱する過熱器45が接続され、過熱器45の下流側には、塔頂蒸気を水蒸気を主成分とする第一透過蒸気と酢酸蒸気を主成分とする第一非透過蒸気とに分離する第一分離膜46aを備えた第一分離器46が取り付けられている。

本実施の形態において、第一分離膜46aは、実施の形態1で説明した分離膜

8 a と同じもので構成されている。

【0032】

また、第一分離器4 6 には、第一分離膜4 6 a を透過した第一透過蒸気が導入される第一透過蒸気導入配管4 7 が取り付けられ、この第一透過蒸気導入配管4 7 は、第一透過蒸気を更に第二透過蒸気と第二非透過蒸気とに分離する第二分離膜4 8 a を備えた第二分離器4 8 が取り付けられている。この第二分離膜4 8 a も、第一分離膜4 6 a と同じものが用いられる。尚、第一分離器4 6 と第二分離器4 8との間には、必要に応じて第一透過蒸気を過熱するために、図示しない過熱器を取り付けることができる。

【0033】

一方、第一分離器4 6 には、第一分離膜4 6 a を透過しなかった第一非透過蒸気が導入される第一非透過蒸気導入配管4 9 が取り付けられ、この第一非透過蒸気導入配管4 9 は、第一非透過蒸気を冷却して液化する凝縮器5 0 を介して冷却後の第一非透過蒸気を気体と液体とに分離する気液分離器5 1 に接続されている。この気液分離器5 1 には、分離された気体を排出する排出配管5 2 と、分離された液体を排出する排出配管5 3 とが接続されており、排出配管5 2 は圧力弁5 4 を介して真空ポンプ5 5 及びガス排出配管5 6 に接続され、排出配管5 3 は第一液相ポンプ5 7 及び第二液相ポンプ5 8 を介して第一酢酸排出配管7 0 に接続されている。

【0034】

また、第二分離器4 8 には、第二分離膜4 8 a を透過しなかった第二非透過蒸気が導入される第二非透過蒸気導入配管5 9 が取り付けられ、この第二非透過蒸気導入配管5 9 は、第二非透過蒸気を冷却して液化する凝縮器6 0 を介して冷却後の第二非透過蒸気を気体と液体とに分離する気液分離器6 1 に接続されている。この気液分離器6 1 には、分離された気体を排出する排出配管6 2 と、分離された液体を排出する排出配管6 3 とが接続されており、排出配管6 2 は圧力弁6 4 を介して上記真空ポンプ5 5 に接続され、排出配管6 3 は上記第二液相ポンプ5 8 に接続されている。

【0035】

一方、第二分離器48には、第二分離膜48aを透過した第二透過蒸気が導入される第二透過蒸気導入配管65が取り付けられ、この第二透過蒸気導入配管65は、第二透過蒸気を冷却して液化する凝縮器66を介して冷却後の第二透過蒸気を気体と液体とに分離する気液分離器67に接続されている。この気液分離器67には、分離された気体を排出する排出配管68と、分離された液体を排出する排出配管69とが接続されており、排出配管68は上記真空ポンプ55に接続され、排出配管69は、第三液相ポンプ71を介して水排出配管72に接続されている。

【0036】

また、蒸留塔41の下部には、蒸留塔41内最下層に存在する酢酸濃度の高い液体を排出する第二酢酸排出配管73が取り付けられており、この第二酢酸排出管73には、排出された液体の一部を再加熱するリボイラ74を介して加熱後の液体を蒸留塔41内に戻す循環配管75が取り付けられている。

【0037】

次に、本実施の形態に係る分離装置の分離プロセスについて説明する。

まず、蒸留塔41内に、上部供給配管42より液相フィードが、下部供給配管43より気相フィードが供給される。すると、液相フィードは蒸留塔41内部を下降していく一方、気相フィードは蒸留塔41内部を上昇していくこととなるため、この過程で液相フィードと気相フィードとの間で気液接触が行われる。また、蒸留塔41の下部では、第二酢酸排出配管73で排出された液体の一部がリボイラ74によって加熱され、循環配管75により蒸留塔41の下部に戻される。

【0038】

これにより、蒸留塔41の上部側では水の濃度が高くなり、下部側では酢酸の濃度が高くなるという濃度分布が生じる。

そして、蒸留塔41の上部から排出される塔頂蒸気（水の濃度が高い蒸気）は、塔頂蒸気導入配管44に導入され、過熱器45で過熱された後、第一分離器46に導入される。尚、過熱器45で塔頂蒸気を過熱するのは、第一分離膜46a到達前に塔頂蒸気が液化するのを防止するためである。

【0039】

そして、過熱された塔頂蒸気は、第一分離膜46aで、水を主成分とする第一透過蒸気と、酢酸を主成分とする第一非透過蒸気とに分離される。

ここで、本実施の形態では、蒸留塔41の上部側より液相フィードを導入することで、ある程度塔頂蒸気中の水の濃度を上昇させているのであるが、それでも酢酸の濃度は、第一透過蒸気中に所定量(68wt%程度)となる。

【0040】

これらのうち、第一透過蒸気は、第二分離器48に導入され、水を主成分とする第二透過蒸気と、酢酸を主成分とする第二非透過蒸気とに分離される。

ここで第一透過蒸気は、上述したように酢酸の濃度が5wt%程度となっているため、第二分離膜48a透過後の蒸気は酢酸1wt%以下となる。

【0041】

そして、第二透過蒸気は、凝縮器66により冷却されてその殆どが液体となり、気液分離器67で混在していた窒素ガス等を取り除いた後、第三液相ポンプ71で送液され回収される。

一方、第二非透過蒸気は、凝縮器60により冷却されてその殆どが液体となり、気液分離器61で混在していた窒素ガス等を取り除いた後、第二液相ポンプ58で送液され回収される。

【0042】

一方、第一分離器46を透過しなかった第一非透過蒸気は、凝縮器50により冷却されてその殆どが液体となり、気液分離器51で混在していた窒素ガス等を取り除いた後、第一液相ポンプ57及び第二液相ポンプ58で送液され回収される。

【0043】

上述したプロセスによって、第二透過蒸気から酢酸1wt%以下の水が得られ、第一非透過蒸気及び第二非透過蒸気から酢酸95wt%の液体が得られる。また、蒸留塔41の下部からは、酢酸98wt%の液体が得られる。ここで、第二透過蒸気から得られた液体は、プラント内において有効に利用できる。あるいはプラント外への排水として十分な純度を有するものである。また、第一、第二非透過蒸気及び蒸留塔41の下部から得られた液体は、プロセス内で使用する溶媒

として十分な純度を有するものである。さらに、この蒸留塔4 1から排出される塔頂蒸気には酸化反応にて副生される酢酸メチルも含有されており、上記第一、第二分離器4 6、4 8では酢酸メチルは酢酸と共に非透過蒸気として分離される。従って、回収された酢酸メチル含有酢酸は酸化反応工程へリサイクルされることにより酢酸消費量が抑制され有利である。

【0044】

本実施の形態では、第一分離器4 6及び第二分離器4 8を設け、塔頂蒸気のうち、第一分離膜4 6 aを透過した第一透過蒸気を、第二分離膜4 8 aで再度分離するようにしたので、第二透過蒸気から得られる液体の純度を高めることができる。また、第一分離膜4 6 aを透過しなかった第一非透過蒸気及び第二分離膜4 8 aを透過しなかった第二非透過蒸気から得られる液体も、十分な純度を有したものとなる。そして、分離後に得られる液体の純度が高いことから、分離後の液体を蒸留塔4 1内に戻す必要がなくなり、蒸留塔4 1の小型化及びエネルギー消費量の低減を図ることができる。

【0045】

尚、本実施の形態では、本実施の形態では、蒸留塔4 1に対し液相フィード及び気相フィードの両者を供給するようにしていたが、液相フィードのみとしてもよい。

また、本実施の形態では、蒸留塔4 1を用いて混合溶液を蒸留していたが、小型の分離装置とする場合には、蒸発缶等を用いても差し支えない。

更に、本実施の形態では、第一分離膜4 6 a及び第二分離膜4 8 aとして、水を透過しやすく、酢酸を透過しにくい性質のものを使用していたが、これに限られるものではなく、逆の性質を有するものとしてもよい。

更にまた、本実施の形態では、第一分離膜4 6 aを透過した第一透過蒸気を第二分離膜4 8 aで再分離するようにしていたが、これに限られるものではなく、分離膜の性能や混合溶液の濃度等の条件によっては、第一分離膜4 6 aを透過しなかった第一非透過蒸気を第二分離膜4 8 aで再分離するように構成してもよい。

そして、本実施の形態で説明した分離装置に、実施の形態1で説明した還流器

9を設けてもよいことは勿論である。

【0046】

また、本実施の形態1及び2では、水及び酢酸（有機酸）の混合溶液を分離する例について説明を行ったが、これに限られるものではなく、他の混合溶液、例えば水及び有機溶媒（エタノール、メタクリル酸等）の混合溶液や、水以外の二種類の成分を含む混合溶液を分離する場合にも適用することが可能である。

【0047】

ここで、図3は、従来の分離装置（特開平7-227517号公報参照）の概略を示している。

この分離装置は、蒸留塔81と、この蒸留塔81の上部から液相フィードを供給する上部供給配管82と、下部側から気相フィードを供給する下部供給配管83と、蒸留塔81頂部から排出される塔頂蒸気が導入される塔頂蒸気導入配管84と、この塔頂蒸気導入配管84に導入された塔頂蒸気を圧縮する蒸気圧縮機85と、圧縮された塔頂蒸気を透過蒸気と非透過蒸気とに分離する分離膜86aを備えた分離器86と、これらのうち透過蒸気を排出する第一排出配管87と、非透過蒸気を蒸留塔81の中間部に戻す戻し配管88と、蒸留塔81の底部に取り付けられ、蒸留塔81内最下層に存在する液体を排出する第二排出配管89と、排出される液体の一部を再加熱するリボイラ90を介して加熱後の液体を蒸留塔81内に戻す循環配管91とを備えている。ここで、蒸気圧縮機85は、分離膜86aの一次側と二次側との間に圧力差を形成させ、しかも、分離膜86aで分離された後の非透過蒸気を蒸留塔81内に循環させるために設けられるものである。

【0048】

本発明者は、この分離装置において、実施の形態1及び2と同様に、上部供給配管82により酢酸78wt%水溶液の液相フィードを供給し、下部供給配管83により酢酸87wt%水溶液及び微量の窒素を気相フィードとして供給した場合のエネルギー消費量について検討を行った。

その結果、図3の方法におけるエネルギー消費量を100とした場合、蒸気圧縮機でのエネルギー消費が45、蒸留塔リボイラでのエネルギー消費が55にな

ることがわかった。

【0049】

これに対し、例えば実施の形態1で説明した分離装置では、過熱器7で2.5、リボイラ32で40、合計で42.5のエネルギーしか必要としない。尚、真空ポンプ20は少量の窒素ガスを引ければよく、また、液相ポンプ22、29は液体用のポンプなので、エネルギー消費量は僅かである。

また、実施の形態2で説明した分離装置では、過熱器45で2.5、リボイラ74で30、合計で32.5のエネルギーしか必要としない。尚、実施の形態1の分離装置と同様に、真空ポンプ55は少量の窒素ガスを引ければよく、また、第一液相ポンプ57、第二液相ポンプ58及び第三液相ポンプ71は液体用のポンプなので、エネルギー消費量は僅かである。

以上より、実施の形態1及び2に係る分離装置は、従来の分離装置と比較してエネルギー消費量が少なくて済むことが理解される。

また、第一分離膜は第二分離膜よりも酢酸の濃度が高い雰囲気で使用されるため、水蒸気の透過速度が低くなる傾向が見られる。このため第一分離膜は分離性能（分離係数）を少し低くし、水蒸気透過速度を上げる事で、必要な膜面積を少なくできる。反面第二分離膜は第一分離膜の分離性能低下を補えるだけ、分離性能を上げる必要がある。ただし第二分離膜は酢酸濃度が低い雰囲気で使用されるため、分離性能を上げても水蒸気透過速度はあまり下がらず、必要な膜面積はほとんど増加しない。従って第一分離膜には透過速度の大きい分離膜を使用し、第二分離膜には分離性能の高い分離膜をしようする事で、必要膜面積のトータルを小さくできる。

【0050】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の混合物の分離装置及び分離方法によれば、蒸留塔等の塔状容器の小型化を図ると共に、分離プロセスにおけるエネルギー消費量を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明が適用された実施の形態1に係る混合溶液の分離装置を示

す説明図である。

【図2】 本発明が適用された実施の形態2に係る混合溶液の分離装置を示す説明図である。

【図3】 従来の混合溶液の分離装置を示す説明図である。

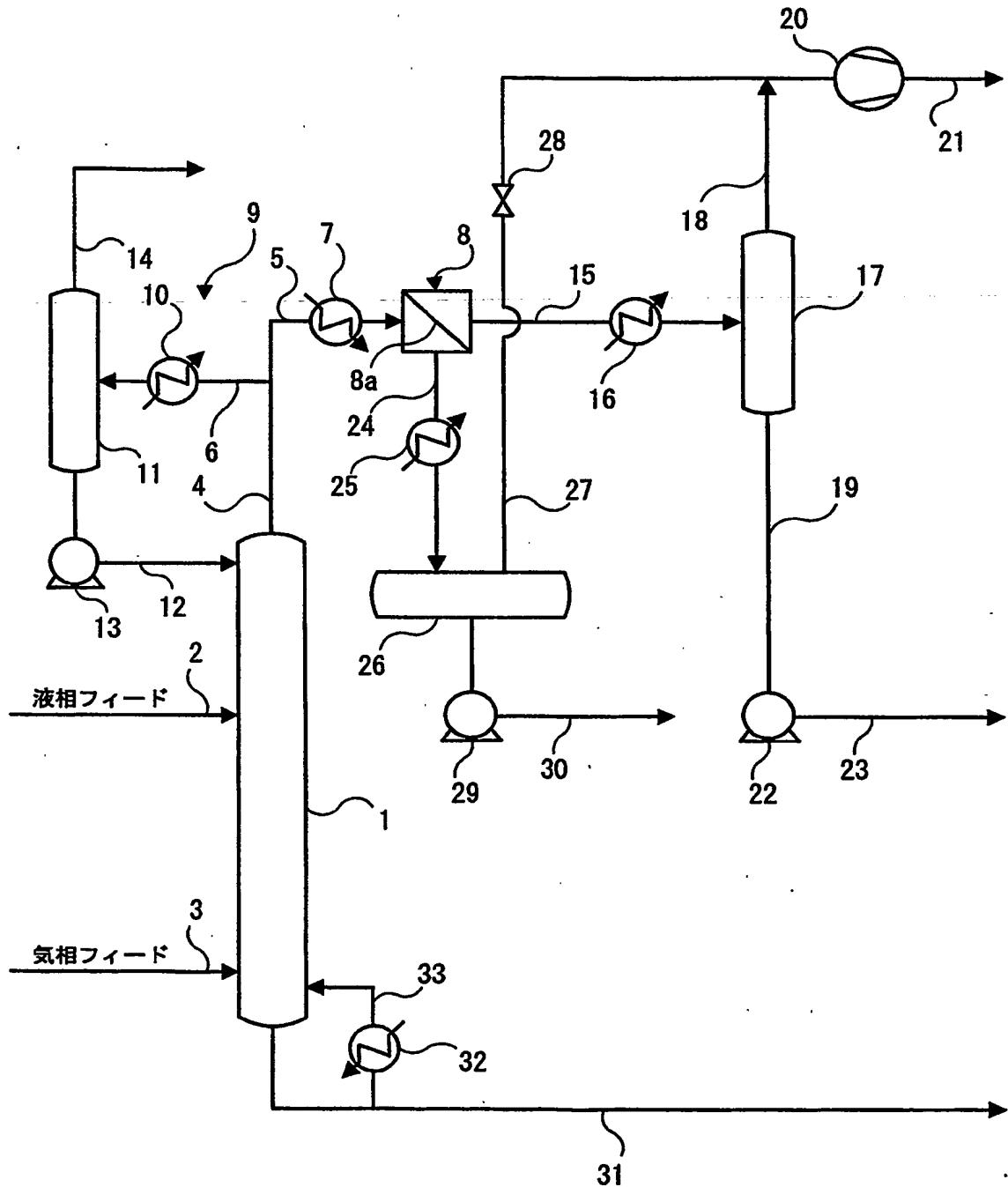
【符号の説明】

1 …蒸留塔、 2 …上部供給配管、 3 …下部配給配管、 7 …過熱器、 8 …分離器、
8 a …分離膜、 9 …還流器、 10 …凝縮器、 11 …気液分離器、 13 …液相ポンプ、
32 …リボイラ、 41 …蒸留塔、 42 …上部供給配管、 43 …下部供給配管、
45 …過熱器、 46 …第一分離器、 46 a …第一分離膜、 48 …第二分離器、
48 a …第二分離膜、 74 …リボイラ

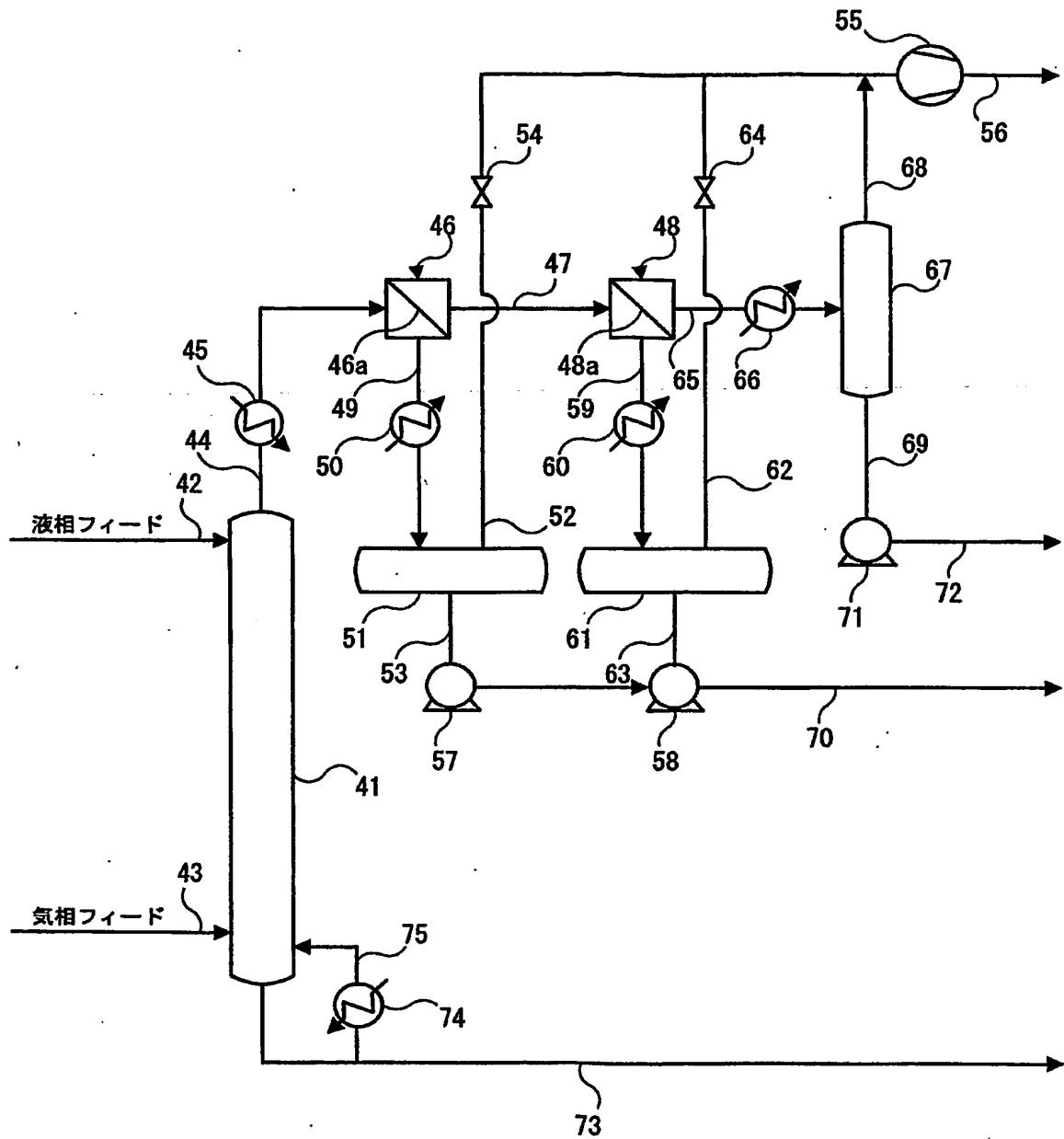
【書類名】

図面

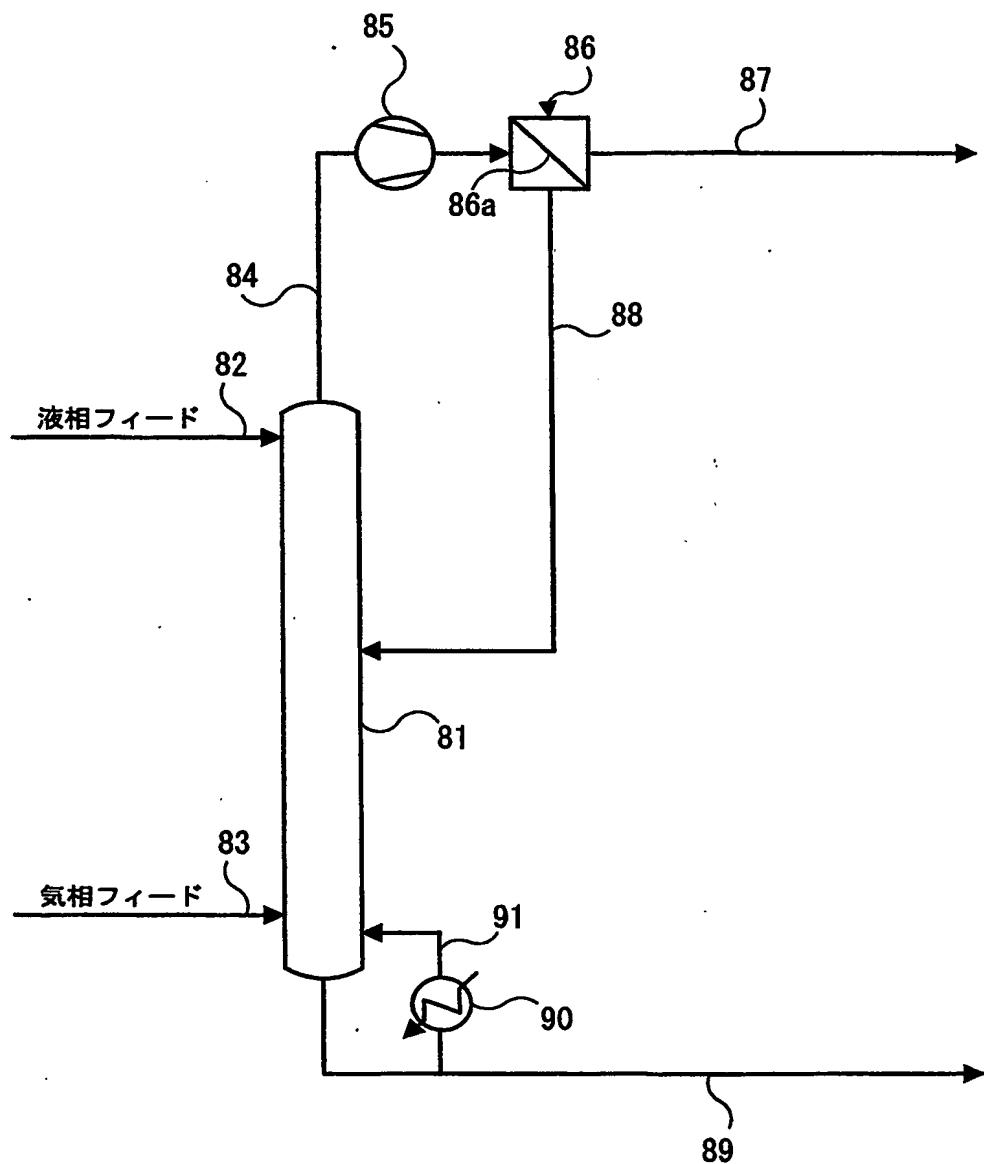
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 蒸留塔等の塔状容器の小型化を図ると共に、分離プロセスにおけるエネルギー消費量を低減する。

【解決手段】 蒸留塔1の頂部から排出される塔頂蒸気の一部は、冷却して液化した後に蒸留塔1へと戻され、残りの塔頂蒸気は、分離器8の分離膜8aを用いて、水を主成分とする透過蒸気と、酢酸を主成分とする非透過蒸気とに分離される。これら透過蒸気及び非透過蒸気は、冷却され液体として回収される。また、蒸留塔1の底部より酢酸を主成分とする液体が回収される。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000006208]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

氏 名 三菱重工業株式会社

2. 変更年月日 2003年 5月 6日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区港南二丁目16番5号

氏 名 三菱重工業株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日 1994年10月20日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

氏 名 三菱化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.